



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Docket No: Q78485

Hitoshi NOGUCHI, et al.

Appln. No.: 10/712,021

Group Art Unit: 1772

Confirmation No.: 8382

Examiner: Not Yet Assigned

Filed: November 14, 2003

For: MAGNETIC DISK MEDIUM

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is one (1) certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

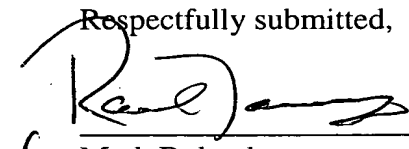
SUGHRUE MION, PLLC
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

Respectfully submitted,


for Mark Boland
Registration No. 32,197

REG. NO.
47,125

Enclosures: Japan 2002-332266

Date: March 3, 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 1 月 1 5 日

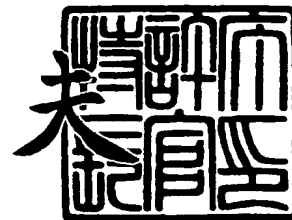
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 3 2 2 6 6
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 3 2 2 6 6]

出 願 人
Applicant(s): 富士写真フイルム株式会社

2 0 0 3 年 1 2 月 1 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P-43319

【提出日】 平成14年11月15日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G11B 5/70

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 野口 仁

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 斉藤 真二

【特許出願人】

 【識別番号】 000005201

 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100105647

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 小栗 昌平

 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

 【識別番号】 100105474

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 本多 弘徳

 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 磁気ディスク媒体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に六方晶系フェライト粉末を結合剤中に分散してなる磁性層を有する磁気ディスク媒体において、該支持体の厚みが $20\ \mu\text{m}$ 以上 $80\ \mu\text{m}$ 以下であり、かつ該磁気ディスク媒体の内径 X (mm) が 2 mm 以上 10 mm 以下、外径 Y (mm) が 20 mm 以上 50 mm 以下であり、その比率が $0.05 \leq X/Y \leq 0.20$ であり、かつ該磁気ディスク媒体のカール量が 1 mm 以下であることを特徴とする磁気ディスク媒体。

【請求項 2】 回転速度 2000 rpm 以上 8000 rpm 以下で信号が記録再生されることを特徴とする請求項 1 に記載の磁気ディスク媒体。

【請求項 3】 記録された信号が MR ヘッドで再生されることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の磁気ディスク媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

磁気ディスク媒体に関するものであり、特に直径 50 mm 以下の高密度磁気ディスク媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

磁気ディスク媒体の分野において、Co 変性酸化鉄を用いた 2 MB の MF-2 HD がパーソナルコンピュータに標準搭載されようになった。しかし扱うデータ容量が急激に増加している今日において、その容量は十分とは言えなくなり、フレキシブルディスクの大容量化が望まれていた。一方、薄層磁性層と機能性非磁性層からなる磁気ディスク媒体が開発され、 100 MB クラスのフレキシブルディスクが登場している。これらの特徴を示すものとして、特許文献 1～3 に記載のものなどがある。

【0003】

特許文献 1 では、実質的に非磁性である下地層と強磁性金属微粉末または六方

晶系フェライト粉末を結合剤に分散してなる磁性層をこの順に設けてなる磁気ディスク媒体において、非磁性支持体の厚みと記録領域の最外周を規定することで、高密度記録においても高い出力と安定したペネトレーション特性が得られている。しかし、本公報におけるペネトレーションの評価は線記録密度90kfc iで行われており、さらに線記録密度を上げた場合には、十分な特性が得られなかった。また、磁気ディスク媒体の直径が50mm以下のいわゆる小径ディスクになると、十分な記録容量を確保するには、なるべく内径側まで記録領域を広げる必要があり、この場合に内径側のペネトレーションが不安定になった。

【0 0 0 4】

特に、従来の磁気誘導型ヘッドでの再生ではなく、高密度化のため高感度の磁気抵抗型ヘッド（MRヘッド）での再生を行った場合、従来の媒体ではノイズが高く十分な性能を得ることが困難であった。

さらに、近年ノート型など携帯用のコンピュータ装置や、ハンディタイプの映像記録装置が急速に伸びる中、磁気ディスク媒体も小型化が望まれている。例えばディスク径を50mm以下にすると、パーソナルコンピュータのPCMCIAカードスロットへ適用も可能になる。しかし、記録容量はCD-ROM、CD-R同等の数百MB以上が望まれているが、記録面積も減少するため容量と小型化を両立することは困難であった。

【0 0 0 5】

【特許文献1】

特開平10-21530号公報

【0 0 0 6】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、携帯用コンピュータ装置や映像記録装置にも使用が可能な小径サイズであり、かつ数百MB以上の記録容量を達成する磁気ディスク媒体を提供することを目的としている。

【0 0 0 7】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題に対し鋭意検討した結果、以下の手段を採用することで

、上記目的が達成できることを見出した。

(1) 支持体上に六方晶系フェライト粉末を結合剤中に分散してなる磁性層を有する磁気ディスク媒体において、該支持体の厚みが $20\ \mu\text{m}$ 以上 $80\ \mu\text{m}$ 以下であり、かつ該磁気ディスク媒体の内径 $X\ (\text{mm})$ が 2mm 以上 10mm 以下、外径 $Y\ (\text{mm})$ が 20mm 以上 50mm 以下であり、その比率が $0.05 \leq X/Y \leq 0.20$ であり、かつ該磁気ディスク媒体のカール量が 1mm 以下であることを特徴とする磁気ディスク媒体。

(2) 回転速度 2000rpm 以上 8000rpm 以下で信号が記録再生されることを特徴とする上記 (1) 記載の磁気ディスク媒体。

(3) 記録された信号が MR ヘッドで再生されることを特徴とする上記 (1) 又は (2) 記載の磁気ディスク媒体。

【0008】

【発明の実施の形態】

数百 MB 以上の容量をもつ磁気ディスク媒体を小型で実現するためには、記録密度を大きく向上させることが必要である。

再生に高感度の磁気抵抗ヘッド (MR ヘッド) を用いることで狭いトラック、高い線記録密度でも十分な出力を得ることができるが、媒体のノイズも増幅するため従来のノイズの高い媒体で十分な SN 比が得られず記録密度の向上を達成することができない。これに対し磁性体として六方晶系フェライト粉末を用いると MR ヘッド再生で低ノイズ、高 SN を達成することが可能であることがわかった。六方晶系フェライト粉末の詳細については後述するが、特に平均板径 35nm 以下を用いかつ十分な分散処理を行うことが必要である。これらにより、例えば、外径 (外周の直径) が 45mm の磁気ディスク媒体であれば、容量 1GB 以上の記録に必要な SN 比を達成でき、本願の目的である携帯用のコンピュータ機器や映像機器用の記録媒体を実現できることがわかった。しかしながら、必要な SN 比を確保できているものの、実動作では安定した記録再生を得られないことが一方で判明した。

本発明者等は、その原因の解明を進めたところ、回転するディスクの垂直方向の変位、即ち、面ぶれに大きな原因があることを見出した。本発明はこの面ぶれ

を上記のように磁気ディスク媒体の支持体、サイズ、及びカール量を規定することにより抑制することが可能となり、ヘッドのペネトレーション特性が改善され、安定した記録再生を実現できることがわかった。

【0 0 0 9】

本発明者等はこの理由は以下のように考えている。高密度での記録再生を実現するのは高 S N の媒体であることが必要条件であるが、一方でトラックの偏心に對し、サーボ信号によりヘッドの位置を修正し、ヘッドをトラック上に走行するようにする必要がある。

本願の目的とする記録密度では、トラック幅を $2\mu\text{m}$ 以下、さらには $1\mu\text{m}$ 以下にする必要があるが、このような狭トラックではサーボでもヘッドが追従しきれなくなることがわかった。本発明者等はこの原因が面ぶれにあることを突き止めた。ディスクが面ぶれするとトラックとヘッドの位置関係にずれが発生するため、サーボでの修正が十分できなくなることがわかった。

本発明では、上記のように規定したことにより面ぶれが抑制され、ペネトレーション特性が改善されたことにより、ペネトレーションウィンドウが確保され、十分なトラッキングが得られることを見出した。

ディスクの外径は 20mm 以上、 50mm 以下であるが、これは単に携帯用の記録装置に適するだけでなく、 50mm を越えると外周側の面ぶれが著しく増大しトラッキングをとることができなくなるため、本願の目的である高密度記録媒体そのものを実現することができない。

【0 0 1 0】

磁気ディスク媒体の内径 X (mm) は 2mm 以上、 10mm 以下である。 2mm より小さいとスピンドルへの高精度のチャッキングが困難になり、 10mm を越えると記録領域が狭くなり好ましくない。

磁気ディスク媒体の外径 Y (mm) は 20mm 以上、 50mm 以下である。 50mm を越えると P C M C I A スロットへの適用が困難になる。 20mm より小さいと数百 MB の容量を達成することができない。

磁気ディスク媒体の内径と外径の比率は、 $0.05 \leq X/Y \leq 0.20$ であり、好ましくは $0.08 \leq X/Y \leq 0.15$ である。

支持体の厚みは $20\mu\text{m}$ 以上 $80\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $30\sim 70\mu\text{m}$ である。 $20\mu\text{m}$ より薄いと特に高速回転領域でディスクの回転が不安定になり、面ぶれが大きくなる傾向がある。 $100\mu\text{m}$ より厚いと、遠心力による回転状態の安定性が得にくく低速回転領域で面ぶれが大きくなる傾向がある。

磁気ディスク媒体のカール量は 1mm 以下で、好ましくは 0.5mm 以下である。カール量は小さいほど面ぶれは小さくなる。カール量を小さくするにはディスク形状に打ちぬく前のロール状態での保管時間を制御すること、打ち抜き後のサーモ処理条件の選定等が有効である。ディスクの平面性を高めると面ぶれ量を小さくすることができるが、そのためには支持体や塗膜の厚み変動を 10% 以下に抑えることが好ましい。

【0011】

本発明では、回転速度 2000rpm 以上 8000rpm 以下で信号が記録再生されることが好ましい。 2000rpm より低いと磁気ディスク媒体に作用する遠心力が小さいため、安定した回転状態が得られず面ぶれが大きくなりやすくなる傾向がある。 8000rpm を越えると遠心力が大きくなりすぎ同様に回転が不安定になり面ぶれが大きくなりやすくなる傾向がある。

【0012】

本発明の媒体は、例えば 60°C に保存したときには寸法変化率が 0.05% 以下であることが好ましい。本発明の媒体は携帯用の記録システムに用いられる場合があるが、このような記録システムは屋外で使用されることが多く、温度、湿度の変化に対して安定であることが必要である。常温(23°C)における寸法が、 60°C に一週間保存した前後で 0.05% 以下、好ましくは 0.02% 以下の変化であると、本発明の媒体が使用される高い記録密度においても広い範囲の環境において、安定したトラッキングが得られることがわかった。

【0013】

次のような手段乃至性質を用いることが本発明の効果に寄与する。

磁気ディスク媒体には微小な窪みや歪みを無くすることが好ましい。微小な変形は高次の面ぶれを誘発し、サーボ追従が困難になる傾向がある。特に、内周側の面ぶれは、磁気ディスク媒体のセンターコアへの接着方法が重要である。接着

剤を用いる場合は、接着剤を均一に塗布、接着シートを用いる場合は接着シートの厚み変動を10%以下に抑えることが好ましい。ホットメルト方式を用いると特に内周の面ぶれが小さくなり好ましい。一般には内周側の面ぶれは外周側の面ぶれより小さいが、ディスク中心のセンターコアへの固定の仕方の精度が悪いと内周側での面ぶれが外周側での面ぶれより大きくなることがある。端部がセンターコアで固定された内周側は、面ぶれがヘッドとトラックの位置関係のずれを発生させやすいばかりでなく、実効的に外周側より剛性が強くなるためヘッドが追従しにくくトラッキングに対しては不利になる。そのため内周側での面ぶれをより小さくすることが好ましい。また、外周側の面ぶれと内周側の面ぶれは相互に影響を及ぼしあう。例えば外周側の面ぶれが大きいと、その影響で内周側の面ぶれも大きくなる傾向がある。

【0014】

本発明において、カール量は、次の測定法により得られる値を言う。

センターコア付きの磁気ディスクをセンターコア部を支持して垂直に立てて、内周端部の位置に対する外周端部の水平方向の変位を磁気ディスク一周分についてレーザー変位計で測定し、その絶対値の最大値をカール量とした。該レーザー光が外周端部と接触する位置は、平面に対するカールの向きに応じて、プラスの場合とマイナスの場合があってもよい。

【0015】

以下、本発明の磁気ディスク媒体について要素ごとに説明する。

(六方晶系フェライト粉末)

本発明の最上層に含まれる六方晶系フェライト粉末としてバリウムフェライト、ストロンチウムフェライト、鉛フェライト、カルシウムフェライト、及びこれらの置換体、例えば、Co、Zn、Nb置換体等が挙げられる。具体的にはマグネトプランバイト型のバリウムフェライト及びストロンチウムフェライト、スピネルで粒子表面を被覆したマグネトプランバイト型フェライト、更に一部スピネル相を含有したマグネトプランバイト型のバリウムフェライト及びストロンチウムフェライト等が挙げられ、その他所定の原子以外にAl、Si、S、Sc、Ti、V、Cr、Cu、Y、Mo、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、Te、Ba、

Ta、W、Re、Au、Hg、Pb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、P、Co、Mn、Zn、Ni、Sr、B、Ge、Nbなどの原子を含んでもかまわない。一般にはCo-Ti、Co-Ti-Zr、Co-Ti-Zn、Ni-Ti-Zn、Nb-Zn-Co、Sb-Zn-Co、Nb-Zn等の元素を添加した物を使用することができる。原料・製法によっては特有の不純物を含有するものもある。

粒子サイズは六角板径で10～35nmが好ましく、更に好ましくは15～25nmである。10nm未満では熱揺らぎのため安定な磁化が望めない。35nmを超えるとノイズが高く、本願の目的とする高密度磁気記録には向かない。板状比（板径／板厚）は2～6が好ましく、更に好ましくは2.5～3.5である。板状比が小さいと磁性層中の充填性は高くなり好ましいが、十分な配向性が得られない。6より大きいと粒子間のスタッキングによりノイズが大きくなる。この粒子サイズ範囲のBET法による比表面積（ S_{BET} ）は30～100m²/gを示す。比表面積は概ね粒子板径と板厚からの算術計算値と符号する。粒子板径・板厚の分布は通常狭いほど好ましい。数値化は困難であるが粒子TEM写真より500粒子を無作為に測定する事で比較できる。分布は正規分布ではない場合が多いが、計算して平均サイズに対する標準偏差で表すと σ ／平均サイズ＝0.1～2.0である。粒子サイズ分布をシャープにするには粒子生成反応系をできるだけ均一にすると共に、生成した粒子に分布改良処理を施すことも行われている。たとえば酸溶液中で超微細粒子を選別的に溶解する方法等も知られている。磁性体で測定される抗磁力 H_c は1500Oe～4000Oe（120～320kN/m）が好ましい。 H_c は高い方が高密度記録に有利であるが、記録ヘッドの能力で制限される。 H_c は粒子サイズ（板径・板厚）、含有元素の種類と量、元素の置換サイト、粒子生成反応条件等により制御できる。飽和磁化 σ_s は40～60A・m²/kgが好ましい。 σ_s は高い方が好ましいが微粒子になるほど小さくなる傾向がある。磁性体を分散する際に磁性体粒子表面を分散媒、ポリマーに合った物質で処理することも行われている。表面処理材は無機化合物、有機化合物が使用される。主な化合物としてはSi、Al、P、等の酸化物または水酸化物、各種シランカップリング剤、各種チタンカップリング剤が代表例である。

量は磁性体に対して 0.1 ~ 10 質量% である。磁性体の pH も分散に重要である。通常 4 ~ 12 程度で分散媒、ポリマーにより最適値があるが、媒体の化学的安定性、保存性から 6 ~ 10 程度が選択される。磁性体に含まれる水分も分散に影響する。分散媒、ポリマーにより最適値があるが通常 0.01 ~ 2.0 質量% が選ばれる。六方晶系フェライト粉末の製法としては、①酸化バリウム・酸化鉄・鉄を置換する金属酸化物とガラス形成物質として酸化ホウ素等を所望のフェライト組成になるように混合した後溶融し、急冷して非晶質体とし、次いで再加熱処理した後、洗浄・粉砕してバリウムフェライト結晶粉体を得るガラス結晶化法、②バリウムフェライト組成金属塩溶液をアルカリで中和し、副生成物を除去した後 100℃ 以上で液相加熱した後洗浄・乾燥・粉砕してバリウムフェライト結晶粉体を得る水熱反応法、③バリウムフェライト組成金属塩溶液をアルカリで中和し、副生成物を除去した後乾燥し 1100℃ 以下で処理し、粉砕してバリウムフェライト結晶粉体を得る共沈法等があるが、本発明は製法を選ばない。

【0016】

(下層)

磁性層と支持体の間に下層を設けることが好ましい。下層としては非磁性無機粉末と結合剤を主体とするものが好ましい。非磁性無機粉末は、例えば、金属酸化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属窒化物、金属炭化物、金属硫化物、等の無機化合物から選択することができる。無機化合物としては例えば α 化率 90% 以上の α -アルミナ、 β -アルミナ、 γ -アルミナ、 θ -アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、 α -酸化鉄、ゲータイト、コランダム、窒化珪素、チタンカーバイド、酸化チタン、二酸化珪素、酸化スズ、酸化マグネシウム、酸化タンゲステン、酸化ジルコニウム、窒化ホウ素、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二硫化モリブデンなどが単独または組合せて使用される。特に好ましいのは、粒度分布の小ささ、機能付与の手段が多いこと等から、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、硫酸バリウムであり、更に好ましいのは二酸化チタン、 α 酸化鉄である。これら非磁性粉末の粒子サイズは 0.005 ~ 2 μm が好ましいが、必要に応じて粒子サイズの異なる非磁性粉末を組み合わせたり、単独の非磁性粉末でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることも

できる。とりわけ好ましいのは非磁性粉末の粒子サイズは $0.01\mu\text{m}\sim 0.2\mu\text{m}$ である。特に、非磁性粉末が粒状金属酸化物である場合は、平均粒子径 $0.08\mu\text{m}$ 以下が好ましく、針状金属酸化物である場合は、長軸長が $0.3\mu\text{m}$ 以下が好ましい。タッパ密度は通常、 $0.05\sim 2\text{g/ml}$ 、好ましくは $0.2\sim 1.5\text{g/ml}$ である。非磁性粉末の含水率は $0.1\sim 5\%$ 、好ましくは $0.2\sim 3\%$ 、更に好ましくは $0.3\sim 1.5\%$ である。非磁性粉末のpHは $2\sim 11$ であるが、pHは $5.5\sim 10$ の間が特に好ましい。非磁性粉末の S_{BET} は通常、 $1\sim 100\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $5\sim 80\text{m}^2/\text{g}$ 、更に好ましくは $10\sim 70\text{m}^2/\text{g}$ である。非磁性粉末の結晶子サイズは $0.004\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.04\mu\text{m}\sim 0.1\mu\text{m}$ が更に好ましい。DBP（ジブチルフタレート）を用いた吸油量は通常、 $5\sim 100\text{ml}/100\text{g}$ 、好ましくは $10\sim 80\text{ml}/100\text{g}$ 、更に好ましくは $20\sim 60\text{ml}/100\text{g}$ である。比重は $1\sim 12$ 、好ましくは $3\sim 6$ である。形状は針状、球状、多面体状、板状のいずれでも良い。モース硬度は4以上、10以下のものが好ましい。非磁性粉末のSA（ステアリン酸）吸着量は $1\sim 20\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 、好ましくは $2\sim 15\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 、さらに好ましくは $3\sim 8\mu\text{mol}/\text{m}^2$ である。pHは $3\sim 6$ の間にあることが好ましい。これらの非磁性無機粉末の表面には表面処理により Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 、 ZnO 、 Y_2O_3 が存在するが好ましい。特に分散性に好ましいのは Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 であるが、更に好ましいのは Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 である。これらは組み合わせて使用しても良いし、単独で用いることもできる。また、目的に応じて共沈させた表面処理層を用いても良いし、先ずアルミナを存在させた後にその表層をシリカを存在させる方法、またはその逆の方法を採ることもできる。また、表面処理層は目的に応じて多孔質層にしても構わないが、均質で密である方が一般には好ましい。これらの表面処理量は、用いる結合剤、分散条件などにより最適化すべきことは言うまでもない。

【0017】

本発明の下層に用いられる非磁性粉末の具体的な例としては、昭和電工製ナノタイト、住友化学製HIT-100、ZA-G1、戸田工業社製 α ヘマタイトD

PN-250, DPN-250BX, DPN-245, DPN-270BX, DBN-SA1, DBN-SA3、石原産業製酸化チタンTTO-51B, TTO-55A, TTO-55B, TTO-55C, TTO-55S, TTO-55D, SN-100、 α ヘマタイトE270, E271, E300, E303、チタン工業製酸化チタンSTT-4D, STT-30D, STT-30, STT-65C、 α ヘマタイト α -40、テイカ製MT-100S, MT-100T, MT-150W, MT-500B, MT-600B, MT-100F, MT-500HD、堺化学製FINEX-25, BF-1, BF-10, BF-20, STM、同和鉱業製DEFIC-Y, DEFIC-R、日本アエロジル製AS2BM, TiO₂P25、宇部興産製100A, 500A、及びそれを焼成したものが挙げられる。特に好ましい非磁性粉末は二酸化チタンと α -酸化鉄である。

【0018】

下層にカーボンブラックを混合させて公知の効果である表面電気抵抗 R_s を下げる、光透過率を小さくすることができるとともに、所望のマイクロビッカース硬度を得る事ができる。また、下層にカーボンブラックを含ませることで潤滑剤貯蔵の効果をもたらすことも可能である。カーボンブラックの種類はゴム用ファーンレス、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラック、等を用いることができる。下層のカーボンブラックは所望する効果によって、以下のような特性を最適化すべきであり、併用することでより効果が得られることがある。

下層のカーボンブラックの比表面積は通常、 $100 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $150 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量は通常、 $20 \sim 400 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 、好ましくは $30 \sim 200 \text{ ml}/100 \text{ g}$ である。カーボンブラックの粒子径は通常、 $5 \text{ nm} \sim 80 \text{ nm}$ 、好ましくは $10 \sim 50 \text{ nm}$ 、さらに好ましくは $10 \sim 40 \text{ nm}$ である。カーボンブラックのpHは $2 \sim 10$ 、含水率は $0.1 \sim 10$ 質量%、タップ密度は $0.1 \sim 1 \text{ g}/\text{ml}$ が好ましい。本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット社製BLACK PEARLS 2000, 1300, 1000, 900, 800, 880, 700、VULCAN XC-72、三菱化成工業社製#3050B, #3150B, #3250B,

#3750B, #3950B, #950, #650B, #970B, #850B, MA-600, MA-230, #4000, #4010、コンロンビアカーボン社製 CONDUCTEX SC、RAVEN 8800, 8000, 7000, 5750, 5250, 3500, 2100, 2000, 1800, 1500, 1255, 1250、アクゾー社製ケッチェンブラック EC などがあげられる。カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラファイト化したものを使用してもかまわない。また、カーボンブラックを塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。これらのカーボンブラックは上記非磁性無機粉末（カーボンブラックは包含しない）に対して 50 質量% を越えない範囲、下層総質量の 40 % を越えない範囲で利用できる。これらのカーボンブラックは単独、または組合せで 사용할ことができる。本発明で利用できるカーボンブラックは例えば「カーボンブラック便覧」（カーボンブラック協会編）を参考にすることができる。

【0019】

また下層には有機質粉末を目的に応じて、添加することもできる。例えば、アクリルスチレン系樹脂粉末、ベンゾグアナミン樹脂粉末、メラミン系樹脂粉末、フタロシアニン系顔料が挙げられるが、ポリオレフィン系樹脂粉末、ポリエステル系樹脂粉末、ポリアミド系樹脂粉末、ポリイミド系樹脂粉末、ポリフッ化エチレン樹脂も使用することができる。その製法は特開昭 62-18564 号、特開昭 60-255827 号に記されているようなものを使用できる。

【0020】

下層の結合剤樹脂、潤滑剤、分散剤、添加剤、溶剤、分散方法その他は以下に記載する磁性層のそれが適用できる。特に、結合剤樹脂量、種類、添加剤、分散剤の添加量、種類に関しては磁性層に関する公知技術が適用できる。

【0021】

本発明の磁性層と下層のバインダー、潤滑剤、分散剤、添加剤、溶剤、分散方法その他は磁性層のそれが適用できる。特に、バインダー量、種類、添加剤、分散剤の添加量、種類に関しては磁性層に関する公知技術が適用できる。

本発明に使用される結合剤としては従来公知の熱可塑系樹脂、熱硬化系樹脂、

反応型樹脂やこれらの混合物が使用される。

熱可塑系樹脂としては、ガラス転移温度が $-100 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、数平均分子量が $1000 \sim 200000$ 、好ましくは $10000 \sim 100000$ 、重合度が約 $50 \sim 1000$ 程度のものである。

このような例としては、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、スチレン、ブタジエン、エチレン、ビニルブチラール、ビニルアセタール、ビニルエーテル、等を構成単位として含む重合体または共重合体、ポリウレタン樹脂、各種ゴム系樹脂がある。また、熱硬化性樹脂または反応型樹脂としてはフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アクリル系反応樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコーン樹脂、エポキシポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂とイソシアネートプレポリマーの混合物、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートの混合物、ポリウレタンとポリイソシアネートの混合物等があげられる。これらの樹脂については朝倉書店発行の「プラスチックハンドブック」に詳細に記載されている。また、公知の電子線硬化型樹脂を各層に使用することも可能である。これらの例とその製造方法については特開昭62-256219に詳細に記載されている。以上の樹脂は単独または組合せて使用できるが、好ましいものとして塩化ビニル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル酢酸ビニルビニルアルコール共重合体、塩化ビニル酢酸ビニル無水マレイン酸共重合体、から選ばれる少なくとも1種とポリウレタン樹脂の組合せ、またはこれらにポリイソシアネートを組み合わせたものがあげられる。

ポリウレタン樹脂の構造はポリエステルポリウレタン、ポリエーテルポリウレタン、ポリエーテルポリエステルポリウレタン、ポリカーボネートポリウレタン、ポリエステルポリカーボネートポリウレタン、ポリカプロラクトンポリウレタンなど公知のものが使用できる。ここに示したすべての結合剤について、より優れた分散性と耐久性を得るためには必要に応じ、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{P}=\text{O}(\text{OM})_2$ 、 $-\text{O}-\text{P}=\text{O}(\text{OM})_2$ 、(以上につきMは水素原子、またはアルカリ金属)、 OH 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{N}^+\text{R}_3$ (Rは炭化水素基)、

エポキシ基、SH、CN、などから選ばれる少なくともひとつ以上の極性基を共重合または付加反応で導入したものをもちいることが好ましい。このような極性基の量は $10^{-1} \sim 10^{-8}$ モル/gであり、好ましくは $10^{-2} \sim 10^{-6}$ モル/gである。

【0022】

本発明に用いられるこれらの結合剤の具体的な例としてはユニオンカーバ이트社製VAGH、VYHH、VMCH、VAGF、VAGD、VROH、VYES、VYNC、VMCC、XYHL、XYSG、PKHH、PKHJ、PKHC、PKFE、日信化学工業社製MPR-TA、MPR-TA5、MPR-TAL、MPR-TSN、MPR-TMF、MPR-TS、MPR-TM、MPR-TAO、電気化学社製1000W、DX80、DX81、DX82、DX83、100FD、日本ゼオン社製MR-104、MR-105、MR110、MR100、MR555、400X-110A、日本ポリウレタン社製ニッポランN2301、N2302、N2304、大日本インキ社製パンデックスT-5105、T-R3080、T-5201、バーノックD-400、D-210-80、クリスボン6109、7209、東洋紡社製バイロンUR8200、UR8300、UR-8700、RV530、RV280、大日精化社製ダイフェラミン4020、5020、5100、5300、9020、9022、7020、三菱化成社製MX5004、三洋化成社製サンプルンSP-150、旭化成社製サランF310、F210などがあげられる。

本発明の下層、磁性層に用いられる結合剤は非磁性無機粉末または六方晶系フェライト粉末に対し、通常、5～50質量%の範囲、好ましくは10～30質量%の範囲で用いられる。塩化ビニル系樹脂を用いる場合は5～30質量%、ポリウレタン樹脂を用いる場合は2～20質量%、ポリイソシアネートは2～20質量%の範囲でこれらを組み合わせて用いることが好ましいが、例えば、微量の脱塩素によりヘッド腐食が起こる場合は、ポリウレタンのみまたはポリウレタンとイソシアネートのみを使用することも可能である。本発明において、ポリウレタンを用いる場合はガラス転移温度が通常、 $-50 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、破断伸びが100～2000%、破断応力は $0.05 \sim 10 \text{ Kg/m}$

m^2 (0.49~98 MPa)、降伏点は0.05~10 Kg/mm² (0.49~98 MPa) が好ましい。

【0023】

本発明の磁気ディスク媒体は二層以上から構成されてよい。従って、結合剤量、結合剤中に占める塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイソシアネート、あるいはそれ以外の樹脂の量、磁性層を形成する各樹脂の分子量、極性基量、あるいは先に述べた樹脂の物理特性などを必要に応じ下層、磁性層とで変えることはもちろん可能であり、むしろ各層で最適化すべきであり、多層磁性層に関する公知技術を適用できる。例えば、各層でバインダー量を変更する場合、磁性層表面の擦傷を減らすためには磁性層のバインダー量を増量することが有効であり、ヘッドに対するヘッドタッチを良好にするためには、下層のバインダー量を多くして柔軟性を持たせることができる。

【0024】

本発明にもちいるポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン-1, 5-ジイソシアネート、o-トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のイソシアネート類、また、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの生成物、また、イソシアネート類の縮合によって生成したポリイソシアネート等を使用することができる。これらのイソシアネート類の市販されている商品名としては、日本ポリウレタン社製、コロネートL、コロネートHL、コロネート2030、コロネート2031、ミリオネートMRミリオネートMTL、武田薬品社製、タケネートD-102、タケネートD-110N、タケネートD-200、タケネートD-202、住友バイエル社製、デスモジュールL、デスモジュールIL、デスモジュールN、デスモジュールHL、等がありこれらを単独または硬化反応性の差を利用して二つもしくはそれ以上の組合せで各層とももちいることができる。

【0025】

(カーボンブラック、研磨剤)

本発明の磁性層に使用されるカーボンブラックはゴム用ファーンレス、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラック、等を用いることができる。比表面積は $5 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量は $10 \sim 400 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 、粒子径は $5 \sim 300 \text{ nm}$ 、pHは $2 \sim 10$ 、含水率は $0.1 \sim 10$ 質量%、タップ密度は $0.1 \sim 1 \text{ g}/\text{ml}$ 、が好ましい。本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット社製、BLACKPEARLS 2000、1300、1000、900、905、800、700、VULCAN XC-72、旭カーボン社製、#80、#60、#55、#50、#35、三菱化成工業社製、#2400B、#2300、#900、#1000#30、#40、#10B、コロニアンカーボン社製、CONDUCTEX SC、RAVEN 150、50、40、15、RAVEN-MT-P、日本EC社製、ケッチェンブラックEC、などがあげられる。カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラファイト化したものを使用してもかまわない。また、カーボンブラックを磁性塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。これらのカーボンブラックは単独、または組合せて使用することができる。カーボンブラックを使用する場合は磁性体に対する量の $0.1 \sim 30$ 質量%でもちいることが好ましい。カーボンブラックは磁性層の帯電防止、摩擦係数低減、遮光性付与、膜強度向上などの働きがあり、これらは用いるカーボンブラックにより異なる。従って本発明に使用されるこれらのカーボンブラックは磁性層、下層でその種類、量、組合せを変え、粒子サイズ、吸油量、電導度、pHなどの先に示した諸特性をもとに目的に応じて使い分けることはもちろん可能であり、むしろ各層で最適化すべきものである。本発明の磁性層で使用できるカーボンブラックは例えば「カーボンブラック便覧」カーボンブラック協会編を参考にすることができる。

【0026】

本発明に用いられる研磨剤としては α 化率90%以上の α -アルミナ、 β -アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、 α -酸化鉄、コランダム、人造ダイヤモンド、窒化珪素、炭化珪素、チタンカーバイト、酸化チタン、二酸化珪素、窒化ホウ素、など主としてモース硬度6以上の公知の材料が単独または組

合せて使用される。また、これらの研磨剤どうしの複合体（研磨剤を他の研磨剤で表面処理したもの）を使用してもよい。これらの研磨剤には主成分以外の化合物または元素が含まれる場合もあるが主成分が90質量%以上であれば効果にかわりはない。これら研磨剤の粒子サイズは0.01～2 μ が好ましく、特に電磁変換特性を高めるためには、その粒度分布が狭い方が好ましい。また耐久性を向上させるには必要に応じて粒子サイズの異なる研磨剤を組み合わせたり、単独の研磨剤でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることも可能である。タップ密度は0.3～2 g/ml、含水率は0.1～5質量%、pHは2～11、比表面積は1～30 m²/g、が好ましい。本発明に用いられる研磨剤の形状は針状、球状、サイコロ状、のいずれでも良いが、形状の一部に角を有するものが研磨性が高く好ましい。具体的には住友化学社製AKP-12、AKP-15、AKP-20、AKP-30、AKP-50、HIT20、HIT-30、HIT-55、HIT60、HIT70、HIT80、HIT100、レイノルズ社製、ERC-DBM、HP-DBM、HPS-DBM、不二見研磨剤社製、WA10000、上村工業社製、UB20、日本化学工業社製、G-5、クロメックスU2、クロメックスU1、戸田工業社製、TF100、TF140、イビデン社製、ベータランダムウルトラファイン、昭和鉱業社製、B-3などが挙げられる。これらの研磨剤は必要に応じて下層に添加することもできる。下層に添加することで表面形状を制御したり、研磨剤の突出状態を制御したりすることができる。これら磁性層、下層の添加する研磨剤の粒径、量はむろん最適値に設定すべきものである。

【0027】

（添加剤）

本発明の磁性層と下層に使用される、添加剤としては潤滑効果、帯電防止効果、分散効果、可塑効果、などをもつものが使用される。二硫化モリブデン、二硫化タングステングラファイト、窒化ホウ素、フッ化黒鉛、シリコンオイル、極性基をもつシリコン、脂肪酸変性シリコン、フッ素含有シリコン、フッ素含有アルコール、フッ素含有エステル、ポリオレフィン、ポリグリコール、アルキル燐酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、アルキル硫酸エステルおよびその

アルカリ金属塩、ポリフェニルエーテル、フェニルホスホン酸、アミノキノン類、各種シランカップリング剤、チタンカップリング剤、フッ素含有アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、炭素数10～24の一塩基性脂肪酸（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）、および、これらの金属塩（Li、Na、K、Cuなど）または、炭素数12～22の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコール（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）、炭素数12～22のアルコキシアルコール、炭素数10～24の一塩基性脂肪酸（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）と炭素数2～12の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコールのいずれか一つ（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）とからなるモノ脂肪酸エステルまたはジ脂肪酸エステルまたはトリ脂肪酸エステル、アルキレンオキシド重合物のモノアルキルエーテルの脂肪酸エステル、炭素数8～22の脂肪酸アミド、炭素数8～22の脂肪族アミン、などが使用できる。

【0028】

これらの具体例としては脂肪酸では、カプリン酸、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リノレン酸、イソステアリン酸、などが挙げられる。エステル類ではブチルステアレート、オクチルステアレート、アミルステアレート、イソオクチルステアレート、ブチルミリステート、オクチルミリステート、ブトキシエチルステアレート、ブトキシジエチルステアレート、2-エチルヘキシルステアレート、2-オクチルドデシルパルミテート、2-ヘキシルドデシルパルミテート、イソヘキサデシルステアレート、オレイルオレエート、ドデシルステアレート、トリデシルステアレート、エルカ酸オレイル、ネオペンチルグリコールジデカノエート、アルコール類ではオレイルアルコール、ステアリルアルコール、ラウリルアルコール、などがあげられる。また、アルキレンオキサイド系、グリセリン系、グリシドール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加体、等のノニオン界面活性剤、環状アミン、エステルアミド、第四級アンモニウム塩類、ヒダントイン誘導体、複素環類、ホスホニウムまたはスルホニウム類、等のカチオン系界面活性剤、カルボン酸、スルホン酸、燐酸、硫酸エステル基、燐

酸エステル基、などの酸性基を含むアニオン界面活性剤、アミノ酸類、アミノスルホン酸類、アミノアルコールの硫酸または燐酸エステル類、アルキルベタイン型、等の両性界面活性剤等も使用できる。これらの界面活性剤については、「界面活性剤便覧」（産業図書株式会社発行）に詳細に記載されている。これらの潤滑剤、帯電防止剤等は必ずしも 100% 純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物等の不純分が含まれてもかまわない。これらの不純分は 30 質量% 以下が好ましく、さらに好ましくは 10 質量% 以下である。

【0029】

本発明で使用されるこれらの潤滑剤、界面活性剤は個々に異なる物理的作用を有するものであり、その種類、量、および相乗的效果を生み出す潤滑剤の併用比率は目的に応じ最適に定められるべきものである。下層、磁性層で融点の異なる脂肪酸を用い表面へのにじみ出しを制御する、沸点、融点や極性の異なるエステル類を用い表面へのにじみ出しを制御する、界面活性剤量を調節することで塗布の安定性を向上させる、潤滑剤の添加量を中間層で多くして潤滑効果を向上させるなど考えられ、無論ここに示した例のみに限られるものではない。一般には潤滑剤の総量として磁性体または非磁性無機粉末に対し、0.1 質量%～50 質量%、好ましくは 2 質量%～25 質量%の範囲で選択される。

また本発明で用いられる添加剤のすべてまたはその一部は、磁性および非磁性塗料製造のどの工程で添加してもかまわない、例えば、混練工程前に磁性体と混合する場合、磁性体と結合剤と溶剤による混練工程で添加する場合、分散工程で添加する場合、分散後に添加する場合、塗布直前に添加する場合などがある。また、目的に応じて磁性層を塗布した後、同時または逐次塗布で、添加剤の一部または全部を塗布することにより目的が達成される場合がある。また、目的によってはカレンダーした後、またはスリット終了後、磁性層表面に潤滑剤を塗布することもできる。

本発明で用いられる有機溶媒は公知のものが使用でき、例えば特開平 6-68453 に記載の溶剤を用いることができる。

【0030】

(層構成)

支持体と下層または磁性層の間に密着性向上のための下塗り層を設けてもかまわない。本下塗り層厚みは $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.02 \sim 0.5 \mu\text{m}$ である。本願は通常支持体両面に下層と磁性層を設けてなる両面磁性層ディスク状媒体であるが、片面のみに設けてもかまわない。この場合、帯電防止やカール補正などの効果を出すために磁性層側と反対側にバックコート層を設けてもかまわない。この厚みは $0.1 \sim 4 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.3 \sim 2.0 \mu\text{m}$ である。これらの下塗り層、バックコート層は公知のものが使用できる。

本発明媒体の磁性層の厚みは用いるヘッドの仕様、記録信号の帯域により最適化されるものであるが、一般には $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $1.0 \mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $0.03 \mu\text{m}$ 以上 $0.2 \mu\text{m}$ 以下である。磁性層を異なる磁気特性を有する2層以上に分離してもかまわず、公知の重層磁性層に関する構成が適用できる。

下層の厚みは通常、 $0.2 \mu\text{m}$ 以上 $5.0 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ 以上 $3.0 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $1.0 \mu\text{m}$ 以上 $2.5 \mu\text{m}$ 以下である。なお、下層は実質的に非磁性であればその効果を発揮するものであり、たとえば不純物としてあるいは意図的に少量の磁性体を含んでも、本願の効果を示すものであり、本願と実質的に同一の構成と見なすことができることは言うまでもない。実質的に非磁性とは下層の残留磁束密度が 10 mT 以下または抗磁力が 100 Oe (8 kA/m) 以下であることを示し、好ましくは残留磁束密度と抗磁力をもたないことを示す。

【0031】

(支持体)

本発明に用いられる支持体は公知の材料を用いることができるが、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、アラミド、ポリカーボネートフィルムが好ましい。厚みはディスク径とディスクの回転速度により最適化されるが、前述のとおり通常は $20 \mu\text{m}$ 以上、 $100 \mu\text{m}$ 以下である。

必要に応じ磁性面とベース面の表面粗さを別々に制御するため積層タイプの支

持体を用いることもできる。これらの支持体にはあらかじめコロナ放電処理、プラズマ処理、易接着処理、熱処理、除塵処理、などをおこなっても良い。

本発明の目的を達成するには、支持体としてWYKO社製TOPO-3Dで測定した中心面平均表面粗さ R_a は10 nm以下が好ましく、5 nm以下がさらに好ましい。これらの支持体は単に中心面平均表面粗さが小さいだけではなく、200 nm以上の粗大突起がないことが好ましい。また表面の粗さ形状は必要に応じて支持体に添加されるフィラーの大きさと量により自由にコントロールされるものである。これらのフィラーとしては一例としてはCa、Si、Tiなどの酸化物や炭酸塩の他、アクリル系などの有機微粉末があげられる。支持体の最大高さ R_{max} は1 μ m以下、十点平均粗さ R_z は200 nm以下、中心面山高さは R_p は200 nm以下、中心面谷深さ R_v は200 nm以下、平均波長 λ_a は5 μ m以上、300 μ m以下が好ましい。所望の電磁変換特性と耐久性を得るため、これら支持体の表面突起分布をフィラーにより任意にコントロールできるものであり、0.01 μ mから1 μ mの大きさのもの各々を0.1 mm²あたり0個から2000個の範囲でコントロールすることができる。

【0032】

本発明に用いられる支持体の105℃30分での熱収縮率は好ましくは0.5%以下であるが、さらに好ましくは0.3%以下、80℃30分での熱収縮率は好ましくは0.3%以下、さらに好ましくは0.2%以下、60℃1週間での熱収縮率は好ましくは0.05%以下、さらに好ましくは0.02%以下である。温度膨張係数は $10^{-4} \sim 10^{-8}/^{\circ}\text{C}$ であり、好ましくは $10^{-5} \sim 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ である。湿度膨張係数は $10^{-4}/\text{RH}\%$ 以下であり、好ましくは $10^{-5}/\text{RH}\%$ 以下である。これらの熱特性、寸法特性、機械強度特性は支持体の面内各方向に対し10%以内の差でほぼ等しいことが好ましい。

【0033】

(製法)

本発明の磁気ディスク媒体の磁性塗料を製造する工程は、少なくとも混練工程、分散工程、およびこれらの工程の前後に必要な応じて設けた混合工程からなる。個々の工程はそれぞれ2段階以上にわかれていてもかまわない。本発明に使用

する磁性体、非磁性粉体、結合剤、カーボンブラック、研磨剤、帯電防止剤、潤滑剤、溶剤などすべての原料はどの工程の最初または途中で添加してもかまわない。また、個々の原料を2つ以上の工程で分割して添加してもかまわない。例えば、ポリウレタンを混練工程、分散工程、分散後の粘度調整のための混合工程で分割して投入してもよい。本発明の目的を達成するためには、従来の公知の製造技術の一部の工程として用いることができる。混練工程ではオープンニーダ、連続ニーダ、加圧ニーダ、エクストルーダなど強い混練力をもつものを使用することが好ましい。ニーダを用いる場合は磁性体または非磁性粉体と結合剤のすべてまたはその一部（ただし全結合剤の30質量%以上が好ましい）および磁性体100部に対し15～500部の範囲で混練処理される。これらの混練処理の詳細については特開平1-106338、特開平1-79274に記載されている。また、磁性層液および下層液を分散させるにはガラスビーズを用いることができるが、六方晶系フェライト粉末の分散には高比重の分散メディアであるジルコニアビーズ、チタニアビーズ、スチールビーズが好適である。これら分散メディアの粒径と充填率は最適化して用いられる。分散機は公知のものを使用することができる。

【0034】

本発明で重層構成の磁気ディスク媒体を塗布する場合、以下のような方式を用いることが好ましい。第一に磁性塗料の塗布で一般的に用いられるグラビア塗布、ロール塗布、ブレード塗布、エクストルージョン塗布装置等により、まず下層を塗布し、下層がウェット状態のうちに特公平1-46186や特開昭60-238179、特開平2-265672に開示されている支持体加圧型エクストルージョン塗布装置により上層を塗布する方法、第二に特開昭63-88080、特開平2-17971、特開平2-265672に開示されているような塗布液通液スリットを二つ内蔵する一つの塗布ヘッドにより上下層をほぼ同時に塗布する方法、第三に特開平2-174965に開示されているバックアップロール付きエクストルージョン塗布装置により上下層をほぼ同時に塗布する方法である。なお、磁性粒子の凝集による磁気ディスク媒体の電磁変換特性等の低下を防止するため、特開昭62-95174や特開平1-236968に開示されているよ

うな方法により塗布ヘッド内部の塗布液にせん断を付与することが望ましい。さらに、塗布液の粘度については、特開平3-8471に開示されている数値範囲を満足する必要がある。本発明の構成を実現するには下層を塗布し乾燥させたのち、その上に磁性層を設ける逐次重層塗布をもちいてもむろんかまわない。

【0035】

本発明の磁気ディスク媒体は、配向装置を用いず無配向でも十分に等方的な配向性が得られることもあるが、コバルト磁石を斜めに交互に配置すること、ソレノイドで交流磁場を印加するなど公知のランダム配向装置を用いることが好ましい。六方晶系フェライト粉末の場合は一般的に面内および垂直方向の3次元ランダムになりやすいが、面内2次元ランダムとすることも可能である。また異極対向磁石など公知の方法を用い、垂直配向とすることで円周方向に等方的な磁気特性を付与することもできる。特に高密度記録を行う場合は垂直配向が好ましい。またスピコートを用い、演習配向しても良い。

乾燥風の温度、風量、塗布速度を制御することで塗膜の乾燥位置を制御できる様にすることが好ましく、塗布速度は20m/分～1000m/分、乾燥風の温度は60℃以上が好ましい、また磁石ゾーンに入る前に適度の予備乾燥を行なうこともできる。

【0036】

乾燥後、通常、カレンダー処理が施される。カレンダー処理ロールとしてエポキシ、ポリイミド、ポリアミド、ポリイミドアミド等の耐熱性のあるプラスチックロールまたは金属ロールが挙げられるが、特に両面磁性層とする場合は金属ロール同志で処理することが好ましい。処理温度は、好ましくは50℃以上、さらに好ましくは100℃以上である。線圧力は好ましくは200kg/cm(196kN/m)以上、さらに好ましくは300kg/cm(294kN/m)以上である。

【0037】

(物理特性)

本発明になる磁気ディスク媒体の磁性層の飽和磁束密度は80～3000mTが好ましい。抗磁力HcおよびHrは通常、1500Oe以上4000Oe以下

(120~320 kA/m)であるが、好ましくは2000 Oe以上、3000 Oe以下(160~240 kA/m)である。抗磁力の分布は狭い方が好ましく、SFDおよびSFD_rは0.6以下が好ましい。角形比はランダム配向の場合は0.45以上、0.65以下が好ましく、垂直配向の場合は垂直方向に0.6以上好ましくは0.7以上、反磁界補正を行った場合は0.7以上好ましくは0.8以上である。いずれの場合も配向度比は0.8以上が好ましい。

本発明の磁気ディスク媒体のヘッドに対する摩擦係数は温度-10℃から40℃、湿度0%から95%の範囲において0.5以下、好ましくは0.3以下、表面固有抵抗は好ましくは磁性面 $10^4 \sim 10^{12}$ オーム/sq、帯電位は-500 V~+500 Vが好ましい。磁性層の0.5%伸びでの弾性率は面内各方向で好ましくは100~2000 Kg/mm²(980~19600 N/mm²)、破断強度は好ましくは10~70 Kg/mm²(98~686 N/mm²)、磁気ディスク媒体の弾性率は面内各方向で好ましくは100~1500 Kg/mm²(980~14700 N/mm²)、残留のびは好ましくは0.5%以下、100℃以下のあらゆる温度での熱収縮率は好ましくは1%以下、さらに好ましくは0.5%以下、もっとも好ましくは0.1%以下である。磁性層のガラス転移温度(110 Hzで測定した動的粘弾性測定の損失弾性率の極大点)は50℃以上120℃以下が好ましく、下層のそれは0℃~100℃が好ましい。損失弾性率は $1 \times 10^3 \sim 8 \times 10^4$ N/cm²の範囲にあることが好ましく、損失正接は0.2以下であることが好ましい。損失正接が大きすぎると粘着故障が発生しやすい。これらの熱特性や機械特性は媒体の面内各方向で10%以内ではほぼ等しいことが好ましい。磁性層中に含まれる残留溶媒は好ましくは100 mg/m²以下、さらに好ましくは10 mg/m²以下である。塗布層が有する空隙率は下層、上層とも好ましくは30容量%以下、さらに好ましくは20容量%以下である。空隙率は高出力を果たすためには小さい方が好ましいが、目的によってはある値を確保した方が良い場合がある。例えば、繰り返し用途が重視されるディスク媒体では空隙率が大きい方が走行耐久性は好ましいことが多い。

【0038】

磁性層のTPO-3Dで測定した中心面平均表面粗さR_aは5 nm以下であ

ることが好ましく、更に好ましくは3 nm以下、特に好ましくは2 nm以下である。磁性層の最大高さ R_{max} は200 nm以下、十点平均粗さ R_z は80 nm以下、中心面山高さ R_p は80 nm以下、中心面谷深さ R_v は80 nm以下、平均波長 λ_a は5 μ m以上、300 μ m以下が好ましい。磁性層の表面突起は0.01 μ mから1 μ mの大きさのものを0個から2000個の範囲で任意に設定し、摩擦係数を最適化することが好ましい。これらは支持体のフィラーによる表面性のコントロールや磁性層に添加する粉体の粒径と量、カレンダー処理のロール表面形状などで容易にコントロールすることができる。

本発明の磁気ディスク媒体は、重層構成の場合、目的に応じ下層と磁性層でこれらの物理特性を変えることができるのは容易に推定されることである。例えば、磁性層の弾性率を高くし走行耐久性を向上させると同時に下層の弾性率を磁性層より低くして磁気ディスク媒体のヘッドへの当りを良くするなどである。

【0039】

【実施例】

以下に、実施例を用いてさらに本発明を詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。尚、「部」は「質量部」を示す。

サンプル 1

下記磁性塗料Aと非磁性塗料それぞれについて、各成分をニーダで混練したのち、サンドミルをもちいて分散させた。得られた磁性塗料Aと非磁性塗料の分散液にポリイソシアネートを非磁性層の塗布液には13部、磁性塗料Aの塗布液には4部を加え、さらにそれぞれにシクロヘキサノン30部を加え、1 μ mの平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、非磁性層形成用および磁性層形成用の塗布液をそれぞれ調製した。

得られた非磁性層塗布液を、厚さ53 μ mで中心面平均表面粗さが3 nmのポリエチレンナフタレート支持体上に乾燥後の厚さが1.5 μ mになるように塗布し乾燥後に、その後、磁性層の厚さが0.1 μ mになるように塗布をおこない、乾燥後、7段のカレンダーで温度90℃、線圧300 kg/cm (294 kN/m) にて処理を行い、内径5 mm、外径46 mmになるように打ち抜き、さらに55℃サーモ内で24時間熱処理した。

【0040】

サンプル 2

打ち抜き後の熱処理を実施しないこと以外はサンプル 1 と同様な方法でサンプル 2 を作成した。

【0041】

サンプル 3 ～ 5

打ち抜き後の熱処理を表 1 に記載した温度及び時間で実施すること以外はサンプル 1 と同様な方法でサンプル 3 ～ 5 を作成した。

【0042】

サンプル 6 ～ 13

内径、外径を表 1 に記載した値に打ち抜くこと以外はサンプル 1 と同様な方法でサンプル 6 ～ 13 を作成した。

【0043】

サンプル 14 ～ 19

採用した支持体の厚みが表 1 に記載された値であること以外はサンプル 1 と同様な方法でサンプル 14 ～ 19 を作成した。

【0044】

サンプル 20 ～ 26

採用した支持体として表 1 に記載された厚みのポリエチレンテレフタレートであること以外はサンプル 1 と同様な方法でサンプル 20 ～ 26 を作成した。

【0045】

磁性塗料 A

六方晶バリウムフェライト

100 部

H_c : 2500 Oe (200 kA/m)

平均板径: 30 nm

平均板状比: 3

σ_s : 56 A · m²/kg

塩化ビニル共重合体

MR110 (日本ゼオン社製)

6 部

ポリウレタン樹脂

U R 8 2 0 0 (東洋紡社製) 3 部

 α アルミナ

H I T 6 0 (住友化学社製) 4 部

ダイヤモンド (平均粒径：1 0 0 n m) 2 部

カーボンブラック

5 0 (旭カーボン社製) 1 部

イソセチルスステアレート 5 部

ステアリン酸 1 部

オレイン酸 1 部

メチルエチルケトン 8 0 部

シクロヘキサノン 1 2 0 部

【 0 0 4 6 】

非磁性塗料

α -F e ₂ O ₃ ヘマタイト 1 0 0 部

平均長軸長：0 . 0 7 μ m、平均短軸長：0 . 0 1 4 μ m

S B E T : 5 5 m² / g

p H : 9

カーボンブラック (平均粒径：2 0 n m)

コンダクテックス S C - U (コロンビアンカーボン社製) 2 5 部

塩化ビニル共重合体

M R 1 0 4 (日本ゼオン社製) 1 5 部

ポリウレタン樹脂

U R 5 5 0 0 (東洋紡社製) 7 部

フェニルホスホン酸 4 部

イソセチルスステアレート 6 部

オレイン酸 1 . 3 部

ステアリン酸 1 . 3 部

メチルエチルケトン / シクロヘキサノン (8 / 2 混合溶剤) 2 5 0 部

【0047】

得られた磁気ディスク媒体の性能を、以下の方法により評価し、結果を表1に示した。

1) カール量の測定

前記方法によった。

【0048】

2) ペネトレーションの測定

米 G U Z I K社製のRWA1001型ディスク評価装置及び協同電子システム(株)製スピンスタンドLS-90にて、書き込みトラック幅 $1.5\mu\text{m}$ 、ギャップ長 $0.3\mu\text{m}$ 、読み出しトラック幅 $0.9\mu\text{m}$ の複合型AMRヘッドを用い、最内径から外径側に向かって5mmの位置と最外径から内径側に向かって5mmの位置において、線記録密度180KFCIの信号の記録再生を3000rpmの回転速度で行い、ディスク基準面に対するヘッド位置を上下させながら再生出力の変化との関係を調べた。最大出力値および、最大出力値に対し、80%以上の出力が得られるヘッドの位置の範囲をペネトレーションウィンドウとして求めた。

【0049】

【表 1】

サンプル	備考	支持体		内径(X) (mm)	外径(Y) (mm)	X/Y	熱処理条件		カール量 (mm)	ペネトレーションウィンドウ	
		種類	厚み(μm)				温度(°C)	時間(hrs)		内周側(μm)	外周側(μm)
1	実施例	PEN	53	5	46	0.11	55	24	0.2	300<	300<
2	比較例	PEN	53	5	46	0.11	なし	なし	1.5	300<	100
3	実施例	PEN	53	5	46	0.11	40	24	0.3	300<	300<
4	実施例	PEN	53	5	46	0.11	70	24	0.2	300<	300<
5	比較例	PEN	53	5	46	0.11	80	24	2	200	100
6	実施例	PEN	53	8	46	0.17	55	24	0.2	300<	300<
7	実施例	PEN	53	9	46	0.20	55	24	0.2	300	300
8	比較例	PEN	53	10	46	0.22	55	24	0.2	200	200
9	実施例	PEN	53	3	46	0.07	55	24	1	300<	300
10	比較例	PEN	53	2	46	0.04	55	24	2	200	100
11	比較例	PEN	53	5	20	0.25	55	24	1.5	200	200
12	実施例	PEN	53	5	25	0.20	55	24	0.5	300	300
13	実施例	PEN	53	5	50	0.10	55	24	0.2	300<	300<
14	実施例	PEN	30	5	46	0.11	55	24	0.5	300<	300<
15	実施例	PEN	20	5	46	0.11	55	24	1	300<	300
16	比較例	PEN	10	5	46	0.11	55	24	2	50	100
17	実施例	PEN	70	5	46	0.11	55	24	0.2	300<	300<
18	実施例	PEN	80	5	46	0.11	55	24	0.2	300<	300
19	比較例	PEN	90	5	46	0.11	55	24	0.2	300<	200
20	実施例	PET	53	5	46	0.11	55	24	0.5	300<	300<
21	実施例	PET	30	5	46	0.11	55	24	0.8	300<	300<
22	実施例	PET	20	5	46	0.11	55	24	1	300<	300
23	比較例	PET	10	5	46	0.11	55	24	3	50	50
24	実施例	PET	70	5	46	0.11	55	24	0.2	300<	300<
25	実施例	PET	80	5	46	0.11	55	24	0.2	300<	300
26	比較例	PET	90	5	46	0.11	55	24	0.2	300<	200

表1

【0050】

以上のように、本発明の磁気ディスク媒体は、小径で携帯用の記録媒体として

適するだけでなく、高い線記録密度においても安定したペネトレーション特性を確保でき、高容量を達成することができた。

【 0 0 5 1 】

【発明の効果】

本発明は、小型磁気ディスク媒体の、支持体厚、サイズ、及びカール量を規定することにより面ぶれを効果的に抑制し、ヘッドのペネトレーション特性が改善され、数百MB以上の大容量の記録再生を安定、かつ良好に行うことができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 携帯用コンピュータ装置や映像記録装置にも使用が可能な小径サイズであり、かつ数百MB以上の記録容量を達成する磁気ディスク媒体を提供すること。

【解決手段】 支持体上に六方晶系フェライト粉末を結合剤中に分散してなる磁性層を有する磁気ディスク媒体において、該支持体の厚みが $20\mu\text{m}$ 以上 $80\mu\text{m}$ 以下であり、かつ該磁気ディスク媒体の内径 X (mm) が 2mm 以上 10mm 以下、外径 Y (mm) が 20mm 以上 50mm 以下であり、その比率が $0.05 \leq X/Y \leq 0.20$ であり、かつ該磁気ディスク媒体のカール量が 1mm 以下であることを特徴とする磁気ディスク媒体。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 3 2 2 6 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社